

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problems Mailbox.**

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-166150

(43)公開日 平成 6 年(1994) 6 月14日

| (51)IntCl <sup>8</sup> | 識別記号  | 庁内整理番号   | F I | 技術表示箇所 |
|------------------------|-------|----------|-----|--------|
| B 3 2 B 27/28          |       | 6122-4F  |     |        |
| C 0 8 K 5/10           | K K J | 7242-4 J |     |        |
| C 0 8 L 33/08          | L J E | 7921-4 J |     |        |
| 89/00                  | L D N | 9363-4 J |     |        |
| C 0 9 D 133/08         | P G G | 7921-4 J |     |        |

審査請求 未請求 請求項の数3(全 10 頁)

(21)出願番号 特願平5-178739

(22)出願日 平成 5 年(1993) 7 月20日

(31)優先権主張番号 P 4 2 4 3 5 8 8. 9

(32)優先日 1992年 7 月21日

(33)優先権主張国 ドイツ (DE)

(71)出願人 390009128

レーム ゲゼルシャフト ミット ベシュ

レンクテル ハフツング

ドイツ連邦共和国ダルムシュタット キル

ンゲンアレー 17-21

(72)発明者 ミヒャエル マイ

ドイツ連邦共和国 ダルムシュタット レ

ーヴェンシュテルンヴェーク 1

(72)発明者 イェンスーディーター フィッシャー

ドイツ連邦共和国 ビッケンバッハ エル

ンストールルートヴィッヒーヴェーク 44

(74)代理人 弁理士 矢野 敏雄 (外2名)

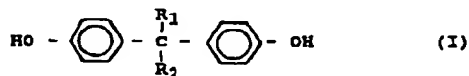
(54)【発明の名称】 多層プラスチック体およびその製造法

(57)【要約】

【目的】 熱可塑的な後加工可能性、再利用可能性および透明度の利点を合わせ持つ相容性の重合体混合物からなる核層を有する多層プラスチック体。

【構成】 a 1) ビスフェノール-A単位と、a 2) 式 I :

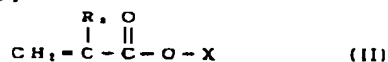
【化1】



で示されるビスフェノール単位とからなるコポリカルボネートA) およびb 1) メチルメタクリレートと、b

2) エステル基中の炭素環式基を有する式 I I :

【化2】



で示されるアクリルエステル単位および/またはメタクリルエステル単位とからなるメタクリレート共重合体B) から構成される。

(2)

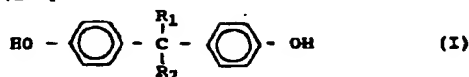
特開平6-166150

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 a1) ビスフェノール-A単位95～5重量%および

a2) 式:

【化1】



【式中、R<sub>1</sub>は、水素原子を表すかまたは炭素原子1～6個を有する、場合によっては分枝鎖状のアルキル基を表し、R<sub>2</sub>は、炭素原子1～6個を有する、場合によっては分枝鎖状のアルキル基を表すか、炭素原子5～16個を有する置換または非置換のシクロアルキル基、フェニル基、ベンジル基および/または2-フェニルエチル基を表し、並びにR<sub>1</sub>とR<sub>2</sub>は一緒になって、炭素原子4～16個を有する置換または非置換のシクロアルキリデン基を表してもよい】で示されるビスフェノール単位5～95重量%から構成されたコポリカルボネートA) 少なくとも50重量%と、

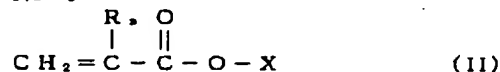
d1) UV吸収体および/またはUV吸収性単量体0.01～40重量%および

d2) コポリカルボネートA) と相容性のメタクリレート共重合体B) 99.99～60重量%から構成された少なくとも1つの被覆層上に塗布された、UV吸収体を含有する熱可塑性層TSとからなる核層を有する多層プラスチック体において、メタクリレート共重合体B) が、次のもの:

b1) メチルメタクリレート単位99～1重量%および、場合によっては0～40重量%の量での他の、b2) とは異なるα、β-不飽和単量体と、

b2) エステル基中の炭素環式基を有する式II:

【化2】



【式中、Rは、水素原子またはメチル基を表し、Xは、YまたはQ-Yを表し、この場合、Yは、炭素原子5～12個を有する置換または非置換のシクロアルキル基を表すかまたは炭素原子6～12個を有するアルキル置換もしくはオキシアルキル置換または非置換のアルキル基を表し、Qは、分枝鎖状であってもよい炭素原子1～6個を有するアルキレン基を表すかまたは炭素原子2～6個を有するオキシアルキレン基を表す】で示されるアクリルエステル単位および/またはメタクリルエステル単位1～99重量%から構成され、かつメタクリレート共重合体B) が少なくとも3×10<sup>4</sup>ダルトンの分子量M<sub>w</sub>を有し、並びに一方で単量体群a1) およびa2) 並びに他方でb1) およびb2) の含量は、それぞれ100重量%までに補充されることを特徴とする、核層を有する多層プラスチック体。

【請求項2】 メタクリレート共重合体B) が、部分的かまたは完全に、次のもの:

c1) ガラス転移温度T<sub>g</sub><10℃を有する少なくとも1つの、場合によっては架橋した軟性相20～90重量部、

c2) 組成物中で、請求項1記載のメタクリレート共重合体B) に相応する少なくとも1つの、c) と少なくとも部分的に共有結合した、コポリカルボネートA) と相容性の共重合体80～100重量%からなる少なくとも二相状の耐衝撃性変性剤C) によって代替されている、請求項1記載の多層プラスチック体。

【請求項3】 請求項1または2記載の多層プラスチック体を製造するための方法において、ポリメタクリレートD) からなる層が、1～1000μmの層厚で、同時押しおよび/またはラッカー塗布によって塗布されていることを特徴とする、請求項1または2記載の多層プラスチック体の製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、重合導入されたかまたは低分子量の形の、メタクリレート共重合体B) を含有するUV吸収体からなる、コポリカルボネートA) のための、UV光を吸収する、良好に付着した被覆層に関する。

【0002】

【従来の技術】ポリカルボネートプラスチックは、天候の影響に抗して限られた安定性しか有していない。就中、該ポリカルボネートプラスチックは、UV光線によって損なわれ、このことが、変色および殊に本来光沢性の表面をつや消しにしてしまう。このつや消し化(Mattwerden)は、プラスチック表面で開始する多数の毛先ほどにも細かいひび割れを形成しながら、UV光線によって生じた巨視的分子分解の可視的な現象である。ポリカルボネートプラスチック中に導入されたUV吸収体は、なるほど、該ポリカルボネートプラスチックから得られたプラスチック体の内側を保護することはできるが、しかしながら、その表面を保護することはできない。

【0003】従って、多数の特許明細書が、ポリカルボネートプラスチックを天候の影響から保護することになるポリカルボネートプラスチックのための被覆を対象にしていた。この場合、層材料には、殊に、UV吸収体を含有するポリメタクリレートプラスチックが使用され、この場合、一方でポリメタクリレートは、高い耐候性を有し、かつもう一方で層中のUV吸収体含量が、UV光を、ポリカルボネートプラスチックに達する前に、光スペクトルからフィルター選別(herausfiltern)する作用を有する。

【0004】この種の被覆の例は、次の特許明細書に記載されている:ドイツ連邦共和国特許出願公開第169

50

(3)

特開平6-168150

3

4273号明細書(=米国特許第3582398号明細書)、米国特許第466779号明細書、同第4576870号明細書、ドイツ連邦共和国特許出願公開第2832675号明細書並びに同第3244953号明細書(=欧州特許出願公開第110238号明細書)。

【0005】前記被覆層は、ポリカルボネート支持体とその非相容性に基づき、一般に、殊に風化による単に不足した付着力を有する。

【0006】従って、近年、重合成分がポリカルボネート支持体と相容性であるような被覆層が開発されるようになった。この種の被覆の発生の際に、被覆層とポリカルボネート支持体との間の相互拡散帯域が、支持体上での被覆層の付着力が明らかに改善される重合体相容性に基づいて、形成されるようである。以下に例示的に記載された特許もしくは特許明細書は、前記の課題設定を対象にしている。

【0007】欧州特許出願公開第203487号明細書には、例えばビスフェノール-A-ポリカルボネートのようなポリカルボネートと、 $C_1 \sim C_{10}$ アルコールを有するアクリル酸および/またはメタクリル酸の単量体エステルからなる共重合体と、UV吸収性単量体からなる相容性重合体混合物が記載されている。

【0008】欧州特許第369094号明細書および欧州特許出願公開第372213号明細書中には、ポリカルボネート、殊にビスフェノール-A-ポリカルボネートと相容性の混合物を形成するメタクリレート共重合体から構成され、多層プラスチック体上に塗布され、耐久性のある付着力を有し、UV吸収を含有する(耐衝撃性組成された)ポリメタクリレート層を有するポリカルボネートベース、殊にビスフェノール-A-ポリカルボネートベース上の多層プラスチック体が記載されている。メタクリレート共重合体は、メチルメタクリレートとともに、好ましくはマレインイミド、メタクリルアミドおよび炭素環式置換基を有するメタクリレート含有している。

【0009】通常、重合体の混合物は、非相容性である。近年、見出された反証の数が増大するにもかかわらず、当業者の経験は、今日でもなお、次の言葉によって規定される: "Miscibility is the exception, immiscibility is the rule" (これに関しては、次のものを見よ: Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 第3版, 第18巻, 第460頁, J. Wiley, 1982年)。

【0010】最近では、通常、熱可塑的な後加工可能性の利点と、再利用可能性の利点および透明度の利点とを合わせ持つ相容性の重合体混合物に関する重要性が強まっている。通常、再生でき使用可能な、一般に十分に満足のいく機械的性質は、上記利点と結び付いている。

4

【0011】ビスフェノール-A-ポリカルボネートから、ビスフェノール-A基の部分的代替によって、例えば、ビスフェノール-A-ポリカルボネートよりも明らかに高い熱成形安定性を有するシクロヘキシリデン-またはシクロドデシリデン-ビスフェノール、いわゆるコポリカルボネートA)によって派生可能である。これとは異なり、確かに、天候の影響に対する比較的高い不安定性(ビスフェノール-A-ポリカルボネートの場合と同様に)、ビスフェノール-A-ポリカルボネートに対する靱性の明らかな低下および高い後加工温度、ひいては成分A)の熱酸化負荷を制限する高い溶融粘度がある。

【0012】コポリカルボネートA)および耐候性のメタクリレート共重合体D)からなる相容性のポリマーアロイPMを探す場合には「およびA)とD)とからの混合物だけに当てはまるものではない」、当業者は、一般に、ビスフェノール-A-ポリカルボネート(あるいは一般に:別の混合成分)の類似物を見出すことができるものではない。例えば、共重合体組成物のごく僅かな変化は、2つの共重合体からなる相容性の混合物の場合に、非相容性を生じうる[これに関しては、例えばJ. Pfennig, H. Keskkula, J. BarlowおよびD. Paul, Makromoleculs 第18巻, 第1937頁以降(1985年); H. W. Kammer他, Acta Polymerica 第40(2)巻, 第75頁以降(1989年)を参照のこと]。

【0013】

【発明が解決しようとする課題】本発明には、上記による課題が課された。

【0014】

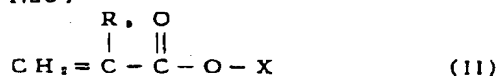
【課題を解決するための手段】ところで、驚異的なことに、

d1) UV吸収体および/またはUV吸収性単量体0.01~40重量%および

d2) b1)メチルメタクリレート単位99~1重量%および、場合によっては0~40重量%の量での他の、b2)とは異なる $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和単量体と、b2)エステル基中の炭素環式基を有する式II:

【0015】

【化3】



【0016】【式中、 $R_1$ は、水素原子またはメチル基を表し、Xは、YまたはQ-Yを表し、この場合、Yは、炭素原子5~12個を有する置換または非置換のシクロアルキル基を表すかまたは炭素原子6~12個を有するアルキル置換もしくはオキシアルキル置換または非置換のアリール基を表し、Qは、分枝鎖状であってもよ

50

(4)

特開平6-166150

5

い炭素原子1~6個を有するアルキレン基を表すかまたは炭素原子2~6個を有するオキシアルキレン基を表す]で示されるアクリルエステル単位および/またはメタクリルエステル単位1~99重量%から構成され、この場合、共重合体Bは、少なくとも $3 \times 10^4$ ダルトンの分子量 $M_n$ を有する共重合体B) 99.99~60重量%および/またはc1) 少なくとも1つの、ガラス転移温度 $T_g < 10^\circ\text{C}$ を有する、場合によっては架橋した軟性相20~90重量部および

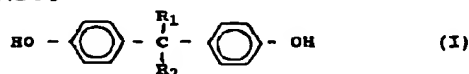
c2) 組成において、メタクリレート共重合体B)に相応する少なくとも1つの、c1)と少なくとも部分的に共有結合し、成分A)と相容性の共重合体80~100重量部から構成された少なくとも二相状の耐衝撃強度変性剤C)からなるメタクリレート共重合体D)が、

a1) ビスフェノール-A単位95~5重量%および

a2) 式I:

[0017]

[化4]



[0018] [式中、 $\text{R}_1$ は、水素原子を表すかまたは炭素原子1~6個を有する、場合によっては分枝鎖状のアルキル基を表し、 $\text{R}_2$ は、炭素原子1~6個を有する、場合によっては分枝鎖状のアルキル基を表すか、炭素原子5~16個を有する置換または非置換のシクロアルキル基、フェニル基、ベンジル基および/または2-フェニルエチル基を表し、並びに $\text{R}_1$ と $\text{R}_2$ は一緒になって、炭素原子4~16個を有する置換または非置換のシクロアルキリデン基を表してもよい]で示されるビスフェノール単位5~95重量%から構成されたコポリカルボネートA)と相容性の混合物を形成し、かつ被覆層TSとして、コポリカルボネートA)上に、UV光に抗して卓越した保護作用を、極めて良好な付着力の際に提供することが見出された。その上更に、耐衝撃性変性剤C)が存在する場合、メタクリレート共重合体D)は、被覆層TSとして、コポリカルボネートA)上で、更に、衝撃応力に抗して高い安定性を有する。

[0019] コポリカルボネートA)

コポリカルボネートA)は、請求項1記載のビスフェノール-A単位およびビスフェノール単位、例えば1, 1-ビス-(4-ヒドロキシフェニル)シクロペンタン、1, 1-ビス-(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、1, 1-ビス-(4-ヒドロキシフェニル)-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、1, 1-ビス-(4-ヒドロキシフェニル)シクロオクタン、1, 1-ビス-(4-ヒドロキシフェニル)シクロデカン、2, 2-ビス-(4-ヒドロキシフェニル)-1-フェニルエタン、1, 1-ビス-(4-ヒドロキシフェニル)-1-フェニルメタン、3, 3-ビス-(4-ヒ

6

ドロキシフェニル)-2, 4-ジメチルペンタンまたは4, 4-ビス-(4-ヒドロキシフェニル)-ヘプタン、1, 1-ビス-(4-ヒドロキシフェニル)-シクロドデカンおよび1, 1-ビス-(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)シクロドデカンからなる(これに関しては、Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 第3版, 第18巻, 第479~494頁, 第8巻, 第106~116頁, J. Wiley, 1982年を参照のこと)。上記のビスフェノールは、ホモポリカルボネートとして、即ち、ホスゲンとの反応後に、ビスフェノール-A-ポリカルボネートよりも部分的に明らかに高いガラス転移温度、ひいてはより高い熱形成安定性を有している。このことに応じて、ビスフェノール-A単位および上記のビスフェノールを含有するコポリカルボネートA)のガラス転移温度 $T_g$ は、上記のビスフェノールの含量の増大するにつれ上昇する。例えば、1, 1-ビス-(4-ヒドロキシフェニル)-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン単位を有するホモポリカルボネートは、 $T_g = 148^\circ\text{C}$ を有するビスフェノール-A-カルボネートと比べて、 $T_g = 239^\circ\text{C}$ を有する。前記の単位からなる市販のコポリカルボネート(例えば、APEC-HT(登録商標)型, Bayer社)は、約 $190^\circ\text{C}$ までのガラス転移温度を有する。

[0020] コポリカルボネートの平均分子量 $M_n$ ( $M_n$ の測定については上記参照のこと)は、 $2 \times 10^4 \sim 6 \times 10^4$ ダルトンの範囲内であり、DIN53460により測定されたビカー軟化点は、ほぼガラス転移温度に相応する。

[0021] ポリメタクリレート共重合体B)

共重合体B)の製造は、 $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和化合物の重合のための公知方法により、殊に、ラジカル重合によって、例えば塊中、溶液中でまたは懸濁重合として実施される: 重合開始剤としては、このために、アゾ化合物、例えばアゾジイソブチロニトリル、過酸化物、例えばジベンゾイルペルオキシドまたはジラウロイルペルオキシドもしくは酸化還元系が使用されるかまたは出発基は、放射線化学的に製造することができる(これに関しては、例えばH. Rauch-Puntigam, Th. Voelker "Acryl- und Methacrylverbindungen", Springer-Verlag, Heidelberg, 1967年; Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 第1巻, 第386頁以降, J. Wiley & Sons, 1978年を参照のこと)。

[0022] 本発明による共重合体B)は、好ましくはメチルメタクリレート単位5~95重量%、特に有利に20~90重量%、全く特に有利に50~80重量%を有し、かつ相応して、上記の式Iのメチルメタクリレ

50

(5)

特開平6-166150

7

トと共重合したアクリレート単位および/またはメタクリレート単位全く特に有利に20~50重量%を有する。共重合体B)は、0~40重量%の量で、殊に1~25重量%の量で、一般に、UV吸収性分子単位を有していない $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和単量体単位、例えばスチロール、 $\alpha$ -メチルスチロール、アクリル酸、メタクリル酸および/またはアクリル-またはメタクリル酸のC<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>アルキルエステルを有することができ、この場合、アルキル基は、場合によっては分枝鎖状であってもよい。重合体の相容性は、その分子量に左右され、詳細には、重合体の相容性は、通常、分子量が増大するにつれて減少する。本発明による共重合体B)は、例えば光散乱法またはゲル浸透クロマトグラフィー処理を用いて測定可能である(上記参照のこと)  $3 \times 10^4 \sim 約 3 \times 10^5$  ダルトン、好ましくは  $5 \times 10^4 \sim 1.5 \times 10^5$  ダルトンの平均分子量M<sub>w</sub>を有する。

【0023】このことは、DIN51562により溶剤としてのクロロホルム中で測定された約18~110 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>、好ましくは30~75 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>の還元粘度 $\eta_{sp}/C$ に相応する。分子量の調節は、分子量調節剤、殊に分子量を調節するのに公知のメルカプタンの存在下の重合によって行われる(これに関しては、例えばHouben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, 第XIV/1巻, 第66頁, 1961年; Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 第1巻, 第296頁, John Wiley & Sons, 1978年を参照のこと)。

【0024】式1の単量体としては、例えば次のものが使用できる: シクロペンチル(メト)アクリレート、シクロヘキシル(メト)アクリレート、シクロオクチル(メト)アクリレート、3,3,5-トリメチルシクロヘキシル(メト)アクリレート、2-シクロヘキシルエチル(メト)アクリレート、3-シクロヘキシルプロピル(メト)アクリレート、4-第三ブチルシクロヘキシル(メト)アクリレート、フェニル(メト)アクリレートおよびアルキル中の炭素原子1~6個を有するこれらのアルキル置換された誘導体、アルコキシ置換された誘導体およびアルキルアミン置換された誘導体、例えば殊にp-メトキシフェニル(メト)アクリレート、N,N-ジアルキルアミノ置換されたフェニル(メト)アクリレートまたはアルキル(オキシ)フェニル(メト)アクリレート、例えば2-フェノキシエチル(メト)アクリレート、ベンジル(メト)アクリレート、1-フェニルエチル(メト)アクリレート、2-フェニルエチル(メト)アクリレート、3-フェニルプロピル(メト)アクリレート、2-ナフチル(メト)アクリレート。

【0025】耐衝撃性変性剤 C)

被覆層中に、共重合体B)と混合してかまたは単独で、

8

UV吸収体とともに存在する本発明による耐衝撃性変性剤C)は、靱性相c1)および少なくとも部分的にc1)と共有結合した硬質相c2)の少なくとも2つの相からなる重合体である。該耐衝撃性変性剤は、耐衝撃性で透明かつコポリカルボネートA)と相容性の重合体である。靱性相c1)の屈折率が、硬質相c2)の屈折率と著しく異なっている場合には、c1)の屈折率は、適当な手段によって、例えば適当な、一般に高屈折性のモノマーをc1)に組み込むことによって、硬質相c2)の屈折率に合わせられており、それによって、コポリカルボネートのための耐衝撃性変性剤を含有する被覆が透明のままである。

【0026】定義によれば、靱性相c1)は、ガラス転移温度T<sub>g</sub><10°C、有利に<-10°Cを有する重合体である(T<sub>g</sub>の測定については、例えばA. Turi, "Thermal Characterization of Polymeric Materials", 第169頁以降, Academic Press, New York, 1981年を参照のこと)。

【0027】好ましくは、c1)のためにポリアクリレートが使用され、その単量体成分は、<10°C、好ましくは<-10°Cの生じた単独もしくは共重合体のガラス転移温度T<sub>g</sub>を保証する。単独もしくは共重合体のガラス転移温度は、公知であるかもしくは公知方法で予め測定することができる(これに関しては、例えばJ. Brandrup, E. H. Immergut, Polymer Handbook, 第111巻, 第144~148頁, J. Wiley, 1975年を参照のこと)。好ましくは、ポリアクリレートは、重合によって、水性乳濁液中、部分的には懸濁液中で製造される。靱性相c1)としてのポリアクリレートの場合、乳化重合による製造は、特に有利である。それというのも、前記方法で、定義された粒子構造を有する物質を、特に簡単に製造することができるからである。この場合、請求項1記載の共重合体B)からなり、内側に架橋ポリアクリレートc1)からなるゴムを含有する外側被覆c2)を有するラテックス粒子は、特に有利である。少なくとも三段階構造を有するラテックス粒子、つまり、ポリアクリレートc1)中に更に硬質重合体核を有するような粒子は、全く特に有利である。全体としては、耐衝撃性変性剤C)をなす前記ポリアクリレート粒子は、0.1~3  $\mu$ m、有利に0.15~1  $\mu$ m(沈着した硬質核と一緒に)の直径を有していなければならない。原理的には、この種のラテックス粒子の構造および重合体-固体の単離は、ドイツ連邦共和国特許出願公開第3300256号明細書(=米国特許第4513118号)に記載されている。

【0028】好ましくは、乳化重合の場合、中性もしくは弱酸性のpH領域で作業し、この場合、長鎖状のアルキルスルフェートもしくはアルキルスルホネートの使用

50

(6)

特開平6-186150

9

10

は有利である。開始剤としては、好ましくは当該の公知アゾ化合物および有機または無機過酸化物、例えば過硫酸塩／重亜硫酸塩が使用される。一般に、開始剤の含量は、単量体に対して、 $10^{-3}$ ～1重量%の範囲内である。アクリル単量体としては、特にエチルアクリレート、ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート並びにアルコシアクリレートが記載される（米国特許第3488321号明細書を参照のこと）；通常、前記アクリレートエラストマー(c1)は、更に架橋単量体、例えばアリルメタクリレートまたはエチレンジグリコールジメタクリレートを、0.1～5重量%の含量で含有する。特に、エチルアクリレートおよびブチルアクリレートは、主要成分として記載される。

【0029】請求項1記載の共重合体(B)からなる硬質相(c2)は、靱性相(c1)と、少なくとも部分的に、即ち、c2)に対して5重量%以上を共有結合している。結合を効果的に行うためには、靱性相(c1)中に、有利に、少なくとも2つのラジカルに活性可能なC=C二重結合を分子中に有する公知の架橋単量体、例えばジメタトリ(メト)アクリレートが組み込まれる。いわゆるグラフト架橋剤、例えばアリル(メト)アクリレートまたはトリアリルシアンレートは、特に有利である。該グラフト架橋剤は、好ましくは(c1)に対して、0.1～5重量%の量で使用される。耐衝撃性変性剤(C)の製造は、公知方法に則って、次のようにして行うことができる。一般に、好ましくは、他の後加工に適した溶剤中の溶液の形で、例えば単量体(c2)もしくは(B)のラジカル重合に適した溶剤中の、例えばポリオレフィン、ポリジエンまたはポリシロキサン等の群から選択された重合体(c1)を規定する(H. Rauch-Puntigam, Th. Voelker, Acryl- und Methacrylverbindungen, Springer, 1967年; J. Brandrup, E. H. Immergut, Polymer Handbook, 上記引用文献を参照のこと)。この場合、就中、溶剤の移動反応(Uebertragungsreaktion)への傾向は、損なわれる。例えば、酢酸ブチルまたは酢酸エチルのようなエステル、トルオールのような炭化水素またはアセトンのようなケトンが記載される。一般に、重合体(c1)10～60重量%の含量を有する溶液から出発し、この溶液に、c2)に記載の単量体および重合助剤を、例えば滴下によって添加する。重合は、通常、高めた温度で、例えば80～140℃の範囲内で実施される。開始剤としては、自体慣用の、例えば過酸化物またはアゾ化合物を使用することができる（これに関しては、H. Rauch-Puntigam, Th. Voelker, Acryl- und Methacrylverbindungen, 上記引用文献参照のこと）。低沸点の溶剤の場合、例えばジベンゾイル過酸化物が使用可能であり、他方、高沸点の溶剤の

場合、例えば第三ブチル化合物、例えば第三ブチルペルオクトエートが、好ましくは使用できる。しかし、溶剤としては、重合体(c2)を構成する単量体自体も使用できる。

【0030】有利には、例えば、沈殿剤としてのメタノールを用いる溶液からの沈殿によってかまたは押出機での脱気によって耐衝撃性変性剤(C)を取得する。特に、ラテックス分散液の場合には、C)の取得品は、沈殿、噴霧乾燥、凍結凝固によってかまたは押出機での圧搾によって取得することができる。

【0031】本発明による重合体混合物PMおよびPLの特性決定および製造

相容性の混合物としての本発明による重合体混合物PMは、公知の判断基準により特性決定される（これに関しては、Kirk-Othmer, 上記引用文献、第18巻、第457～460頁; Brandrup, Immergut, Polymer Handbook, 第2版、第111巻、第211頁, Wiley Interscience, 1975年を参照のこと）。

【0032】相容性の重合体混合物(ポリマーアロイ)PMの場合、屈折率および双方の重合体成分(A)および(B)のガラス転移温度の間にある若干のガラス転移温度を観察する。更に、重合体混合物の相容性に関しては、その存在が、加熱の際に、それまで澄澄で透明であった混合物は種々の相中に分離されかつ光学的に混濁する方法に基づいているLCST (Lower Critical Solution Temperature)の発生が採用される。前記方法は、本来の重合体混合物が、唯一の、熱力学的に平衡して存在する均一な相からなることについての明確な証拠である（例えば、D. R. Paul, Polymer Blend & Mixtures, 第1～3頁, Martinus Nijhoff Publishers, Dordrecht, Boston 1985年を参照のこと）。これに関して、実験的に、混濁点 $T_m$  (混濁温度)が、例えばKofler-Heizbankにより測定される（Chem. Ing.-Technik, 第289頁, 1950年を参照のこと）。

【0033】混合物PMおよびPLは、種々の混合方法によって、例えば溶液または押出機中の成分の強力な機械的混合によって製造することができる。重合体混合物PMは、共通の溶剤から、いわゆる“solution cast polyblends”として製造することもできる（これに関しては、Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 第3版、第18巻、第443～478頁, J. Wiley, 1982年を参照のこと）；もう1つの方法の場合には、重合体混合物の製造のために、個ポリカルボネート(A)は、別の共重合体(B)の単量体混合物中に溶解することができ、この場

11

合、B)は、A)の存在下に重合によって製造される。混合方法は、制約されるものではない。

【0034】まず、混合成分の機械的混合物を製造し、この場合、有利に、例えば粒状物またはパール重合体のような固体から、緩徐に作動する装置、例えばドラム型混合機、レーンフープ型混合機、2重室型混合機または鋤型混合機を使用下に開始される。緩徐に作動する混合装置は、相境界をなくすことなく、機械的混合を惹起する(Ullmanns Encyclopaedie der Technischen Chemie, 第4版, 第2巻, 第282~311頁, Verlag Chemieを参照のこと)。引き続き、溶液液中の均質な混合によって、加熱可能な混合装置の使用下に、混合装置に適した温度で、例えば混練機中で150~300℃もしくは、有利には、例えば一軸または多軸スクリュウ型押出機のような押出機中もしくは、場合によっては振動スクリュウおよび剪断ピンを有する押出機中で(例えば、ブスコ混練機(Bussco-Kneter)中で)、熱可塑的に後加工される。

【0035】本発明の有利な作用

請求項1記載の本発明によるポリマーアロイPMは、既にその相容性に基いて、工業的に重要であることができる。この重合体混合物PMは、通常、無色明澄かつ透明である。コポリカルボネートA)の僅かな流動性は、共重合体B)の既に僅かな含量を合金することによって明らかに増大し、他方、共重合体B)の僅かな熱成形安定性は、A)を合金することによって増大する。

【0036】もう1つの重要な使用方法は、好ましくは、エラストマー相c1)およびA)と相容性の硬質相c2)からなる耐衝撃性変性剤C)の混入によるコポリカルボネートA)のノッチ衝撃強度の増大によって明らかになる[c2)は、組成においては、共重合体B)に相応する]。

【0037】次の実施例は、本発明の詳説のために有用である。

【0038】次の性質を測定した：

1. コフラー-ハイツバンク(Kofler-Heizbank)上での混濁点 $T_{tr}$ の測定によるLCST(上記参照)

2. DIN53460による℃でのヒカー軟化点VET  
3. DIN51562によるクロロホルム中での還元粘度 $\eta_{red}/C$

4. ゲル透過クロマトグラフィー処理による平均分子量M。(上記参照)

5. 示差熱分析(DSC, 上記参照)によるガラス転移温度 $T_g$ 。

6. DIN53453もしくはISO/R179による耐衝撃性(SZ)およびノッチ衝撃強度(KSZ)重合体D)

重合体D)は、d1)UV吸収体および/またはUV吸

(7)

特開平6-166150

12

収性単量体およびd2)共重合体B)および/または耐衝撃性変性剤C)から構成され、この場合、UV吸収体d1)は、共重合体B)および/または耐衝撃性変性剤C)中で重合導入されていてよい。d1)によるUV吸収性を有するモノマーは、例えば欧州特許出願公開第268094号明細書または米国特許第4576870号明細書の記載から公知である。一般に、共重合体B)の単量体成分およびUV吸収性を有するモノマーを有する共重合体は、平均分子量 $M_n \times 10^{-4} \sim 5 \times 10^4$ ダルトンを有する。重合可能なUV吸収体としては、例えばつぎのものが記載される：2-(2'-ヒドロキシフェニル)-5-メタクリルアミドベンゾトリアゾールまたは2-ヒドロキシ-4-メタクリルオキシベンゾフェノン(Houben-Weyl, 第4版, 第15巻, 第256~260頁, Verlag Chemieを参照のこと)。

【0039】ポリメタクリレートD)中の成分d1)は、その単量体形で、低分子量の可溶性UV吸収体として、有利に使用してもよい(Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 第23巻, 第815頁以降, J. Wiley & Sons, 1983年を参照のこと)。重合体成分と、例えば溶液液の形で混合されているこの種のUV吸収体は、例えば2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)-ベンゾトリアゾールおよび2-ヒドロキシベンゾフェノンまたはベンゾトリアゾールの別の誘導体、更に2,4-ジヒドロキシベンゾイルフラン、サリチル酸-フェニルエステル、レゾルシンジサリチル酸塩、レゾルシンモノ安息香酸塩およびレゾルシンジ安息香酸塩、ベンジル安息香酸塩、スチルベン、 $\alpha$ ,  $\beta$ -メチルウンベリフェロンおよびその安息香酸塩である。

【0040】後加工温度で僅かな揮発性のUV吸収体、即ち、特に高分子量を有するものは特に有利である。UV吸収体は、選択された濃度で、重合の場合に、できるだけ均一に分布していなければならない。

【0041】被覆層TSの製造および特性決定

UV吸収体を含有する被覆層TSは、コポリカルボネートA)少なくとも50重量%、有利に少なくとも75重量%からなる支持体上に、有利に同時押出しまたはラッカー塗布によって、1~10 $\mu$ m、有利に1~500 $\mu$ mおよび全く特に有利に1~100 $\mu$ mの層厚で、その他の点では公知の技術により塗布される。一般に、被覆層TSは、240~300℃の温度で押出される。塗装の場合は、ポリメタクリレートD)が可溶性であるかまたは著しく膨潤可能である溶剤を用いて作業しなければならない。例えば、このためには、1-メトキシプロパノール-2が使用できる。



(8)

特開平8-166150

13

【0042】本発明により、コポリカルボネートA)の  
ための保護層として、その良好な付着力によって顕著な  
メタクリレート共重合体D)は、上記の判断基準に相応  
して相容性の重合体混合物を形成する。コポリカルボネ  
ートA)または重合体混合物PMまたはPLからなる、  
層TSを備えた支持体は、更に、他の層、例えば耐引掻  
性の水展着性の(wasserspreitend)反射防止性および/またはIR反射防止性の層で被覆され  
てもよい。

【0043】コポリカルボネートA)と、被覆層TSを  
構成するポリメタクリレートD)との間の相容性の特性  
決定

相容性の混合物としての、コポリカルボネートA)とポ  
リメタクリレートD)とからなる重合体混合物は、公認  
された判断基準により特性決定される(これに関して  
は、Kirk-Othmer、上記引用文献、第18  
巻、第457~480頁; Brandrup, Immergut, Polymer Handbook、第2  
版、第111巻、第211頁、Wiley Interscience、1975年を参照のこと)。

【0044】相容性の重合体混合物(=ポリマーアロ  
イ)の場合、屈折率および双方の重合体成分A)および  
B)のガラス転移温度の間にある若干のガラス転移温度  
を観察する。更に、重合体混合物の相容性に関しては、  
その存在が、加熱の際に、それまで清澄で透明であった  
混合物は種々の相中に分離されかつ光学的に混濁する方  
法に基づいているLCST(Lower Critical Solution Temperature)の発  
生が採用される。前記方法は、本来の重合体混合物が、  
唯一の、熱動力学的に平衡して存在する均一な相からな  
ることについての明確な証拠である(例えば、D. R.  
Paul, Polymer Blend & Mixtures、第1~3頁、Martinus Nijhoff  
Publishers, Dordrecht, Boston 1985年を参照のこと)。これに関して、  
実験的に、混濁点 $T_m$ (混濁温度)が、例えばコフレ  
ルのホットバー(Kofler-Heizbank)により測定される(Chem. Ing.-Technik、  
第289頁、1950年を参照のこと)。

【0045】本発明の有利な作用

ポリメタクリレートD)を基礎とする被覆層TSを有す  
るコポリカルボネートA)を基礎とする本発明による多  
層プラスチック体は、就中、露天で、例えばガラス化ま  
たは構成部材として使用され、そこで、該多層プラスチ  
ック体は太陽光および主要な天候条件にさらされる。風  
化試験、例えばキセノン試験(Chem. Rdsch  
第27(14)巻、第2~7頁、1974年)は、コポ  
リカルボネートA)からなる被覆されていないプラスチ  
ック体に比べて、本発明による多層プラスチック体の明  
らかな卓越性を示している。ポリメタクリレートD)が

14

らなる被覆層TSは、その相容性に基づいて、コポリカ  
ルボネートA)からなるし自体上での卓越した付着力を  
有する。該ポリメタクリレートD)の相容性に基づき、  
被覆層を形成するポリメタクリレートD)は、透明度を  
喪失することなく、コポリカルボネートA)支持体中に  
混入可能であり、このことは、本発明による多層プラス  
チック体の卓越した再使用可能性を保証する。

【0046】次の実施例は、本発明の詳説のために有用  
である。

【0047】次の性質を測定した:

1. コポリカルボネートA)と被覆層材料D)からなる  
混合物:

1. 1. コフレルのホットバー上での混濁点 $T_m$ の測定  
によるLCST(上記参照)。

【0048】1. 2. DIN 53460による°Cでのビ  
カー軟化点VET。

【0049】1. 3. 示差熱分析(DSC、上記参照)  
によるガラス転移温度 $T_g$ 。

【0050】1. 4. ポリメタクリレートD): DIN  
51562によるクロロホルム中での還元粘度 $\eta_{sp}/C$ 。

【0051】1. 5. コポリカルボネートA)からなる  
被覆された支持体: ゲル透過クロマトグラフィー処理に  
よる平均分子量 $M_n$ (上記参照)。

【0052】2. 1. DIN 53387によるキセノン  
風化試験と引続く試験体の視覚による評価。

【0053】

【実施例】

例 1

30 ポリメタクリレートD1)の製造

メチルメタクリレート47重量部、フェニルメタクリレ  
ート48重量部およびエチルアクリレート2重量部から  
なる混合物中に、攪拌しながら、(2'-ヒドロキシフ  
ェニル)-5-メタクリルアミドベンズトリアゾール5  
重量部(重合可能なUV吸収体)、重合開始剤としてのジ  
アルロイルペルオキシド0.2重量部並びに分子量調  
節剤としてのドデシルメルカプタン0.55重量部を溶  
解する。前記溶液を、水浴中で、パイプ(Folien  
schlauch)中、50°Cで18時間および60°C  
で22時間重合させ、最終重合のために、乾燥槽中で3  
時間110°Cで熱処理する。生じた重合体D1)の還元  
粘度 $\eta_{sp}/C$ は、約150000 g/molの平均分子  
量 $M_n$ に相応する73 cm<sup>3</sup>/gである。

【0054】例 2

コポリカルボネートA)およびポリメタクリレートD

1)からなる重合体混合物の製造および特性決定

例1の記載により得られたポリメタクリレートD1)

を、コポリカルボネートAPEC(登録商標)HT93  
51(BAYER AG社)、ビスフェノール-A単位  
65モル%および3,3,5-トリメチルシクロヘキシ

(9)

特開平6-166150

15

リチン-ビスフェノール単位35モル%からなるコポリカルボネートと、ドラム型混合機中で、記載された混合比で混合し、一軸スクリュエ型押出機を用いて帯状物として押し出す。

【0055】帯状物試料について、視覚試験、ガラス転\*

| コポリカルボネート              | 視覚による評価   | T <sub>g</sub> | VET  | T <sub>g</sub> , (LCST) |
|------------------------|-----------|----------------|------|-------------------------|
| APEC (登録商標)            |           | (°C)           | (°C) | (°C)                    |
| HT9351/<br>ポリメタクリレートD1 |           |                |      |                         |
| の混合比                   |           |                |      |                         |
| 90/10                  | 清澄、僅かに帯黄色 | 162            | ---  | 260                     |
| 70/30                  | 清澄、僅かに帯黄色 | 138            | ---  | 266                     |
| 50/50                  | 清澄、僅かに帯黄色 | 135            | 137  | 270                     |
| 30/70                  | 清澄、僅かに帯黄色 | 125            | ---  | >270                    |
| 10/90                  | 清澄、僅かに帯黄色 | 118            | ---  | >270                    |

【0057】単一のガラス転移段階T<sub>g</sub>およびLCST (T<sub>g</sub>)の発生が、APEC (登録商標) HT9351とポリメタクリレートD1)との良好な相容性の証拠とみなされる。

【0058】例 3

ポリメタクリレートD1)を有するコポリカルボネートA)からなる支持体の被覆および支持体の引続く風化  
ポリメタクリレートD1)を含有するラッカーLの製造  
例1の記載により得られかつ粉碎されたポリメタクリレートD1)22.5重量%を、メチルエチルケトン77.5%中に、室温で2時間で溶解する。ラッカーLを

16

\* 移温度T<sub>g</sub>の測定、ヒカー軟化点VETの測定をし並びに混濁温度T<sub>g</sub>, (LCST)を測定する:

【0056】

【表1】

用いて、APEC (登録商標) HT9351からなる2mmの厚さの平板を、35μmの乾燥薄膜厚に相応する約150μmの厚さのラッカー薄膜のナイフ塗布によって被覆した。

【0059】APEC (登録商標) HT9351からなるこうして被覆された試料を、キセノン灯耐候試験(低い境界波長300nm)において風化させ、かつ被覆していない試料と比較した。

【0060】

【表2】

30

| (10)     |                             | 特開平6-166150 |  |
|----------|-----------------------------|-------------|--|
| 17       |                             | 18          |  |
| キセノン試験での | コポリカルボネートAPEC (登録商標) HT9351 |             |  |
| 風化時間     | 例3記載のD1からなる層を有する   層を有していない |             |  |
| (h)      | (視覚による特性決定)                 |             |  |
| 500      | 変化せず                        | 目立った黄色の線    |  |
| 1000     | 変化せず                        | 著しい黄色の線     |  |
| 2000     | 変化せず                        | 著しい黄色の線     |  |
| 3000     | 変化せず                        | 風化した平面      |  |
|          |                             | つや消し        |  |
| 4000     | 僅かに黄色の線                     | 風化した平面      |  |
|          | 若干のひび                       | つや消し        |  |
| 6000     | 僅かに黄色の線                     | 風化した平面      |  |
|          | 若干のひび                       | つや消し、多数のひび  |  |

【0061】この試験は、本発明によるポリメタクリレートD1)を用いる被覆後に、コポリカルボネートAP

EC (登録商標) HT9351の風化安定性の改善を明確に証明している。